

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-041559

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

C08G 73/14  
C08J 5/18  
// C08L 79:08

(21)Application number : 05-208637

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.07.1993

(72)Inventor : TSUKUDA AKIMITSU  
MIZOUCHI MASANORI  
ITO NOBUAKI

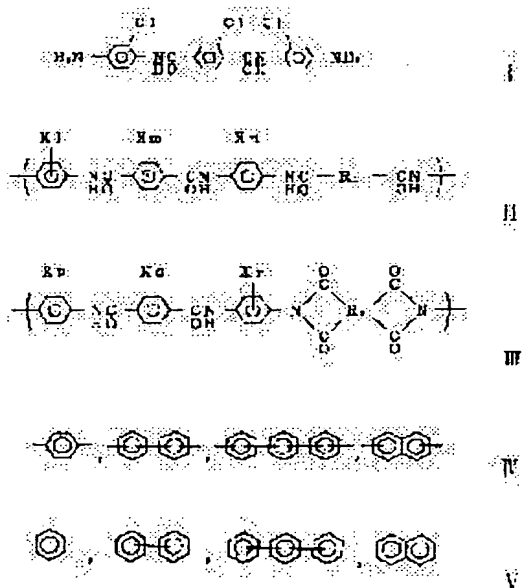
## (54) POLYAMIDEIMIDE FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve Young's modulus of a film by reacting a diamine, an acid dianhydride, and a diacid chloride in a polar solvent to thereby form a polyamideimide comprising repeating units represented by specific formulas.

CONSTITUTION: A polyamideimide having an intrinsic viscosity of 0.5-7.0 and comprising repeating units of formulas II and III (wherein X is halogen, 1-3C alkyl, etc.; l, m, n, p, q, and r are each 0-4; R1 means at least one kind of group of formula IV; and R2 means at least one kind of group of formula V) in a ratio of units of formula III to the sum of units of formulas II and III of 0.01-0.8 is obtd. by dissolving a diamine of formula I, etc., in a polar solvent (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone) in an N2 atmosphere, adding a pyromellitic dianhydride and then a diacid chloride (e.g. terephthaloyl chloride) to the resulting soln. under stirring, subjecting the soln. to reaction at 0-70° C, and neutralizing the resulting viscous polymer soln. with an inorg. alkali (e.g. CaCO3).

The neutralized polymer soln. is cast on a glass plate and thermally fixed to give a film with a high Young's modulus.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41559

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/14	N T J			
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
// C 0 8 L 79:08				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-208637

(22) 出願日 平成5年(1993)7月29日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 溝内 正規

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 伊藤 伸明

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 弁理士 伴 俊光

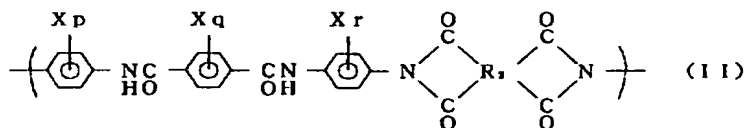
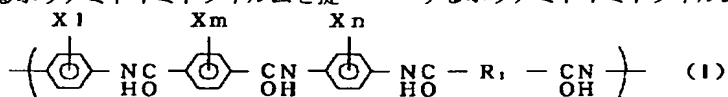
(54) 【発明の名称】 ポリアミドイミドフィルム

(57) 【要約】

【目的】 機械的特性、特にヤング率に優れ、同時に耐熱性、低吸湿性に優れるポリアミドイミドフィルムを提

供する。

【構成】 特定の繰返し単位 (I) 及び (I I) を有するポリアミドイミドフィルム。



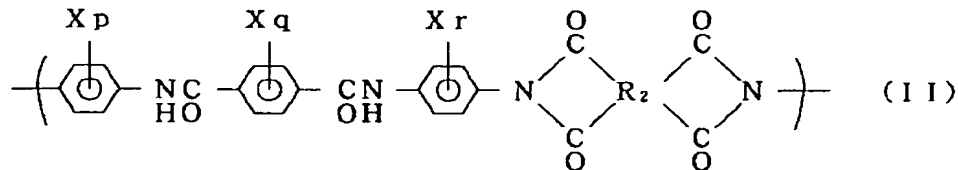
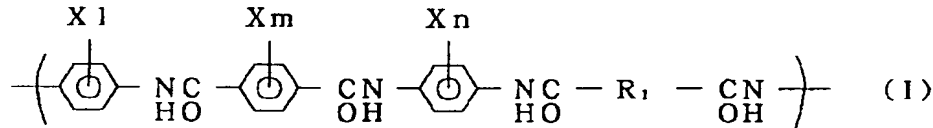
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に下記化 1 で表される繰り返し

\*ルム。

【化 1】

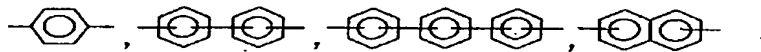
単位 (I) 及び (I I) を有するポリアミドイミドフィ\*ルム。



(ここで X は、塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基を表し、l、m、n、p、q、r は 0 ~ 4 の整数である。また R<sub>1</sub> は、下記化 2 から選ばれ、これらが 2 種以上含まれていてもよく、※

※かかる芳香族環上の水素の一部が塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基で置換されていてもよい。

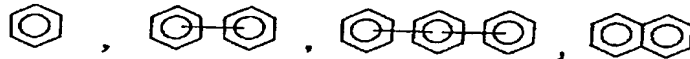
【化 2】



R<sub>2</sub> は、下記化 3 から選ばれ、これらが 2 種以上含まれていてもよく、かかる芳香族環上の水素の一部が塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルキル★

★基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基で置換されていてもよい。)

【化 3】



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、低吸湿性を有し、且つ、機械特性、特にヤング率に優れたポリアミドイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ジイソシアネートとジカルボン酸、またはジアミンとジ酸クロライドより得られる芳香族ポリアミドフィルム、とくにパラ配向系芳香族ポリアミドフィルムは優れた機械特性を有することから、薄膜の磁気テープのベースフィルムを代表とする記録材料用途や電気電子用途、情報関連分野などに使用されている。

【0003】一方、テトラカルボン酸二無水物とジアミンより得られる芳香族ポリイミドフィルムやトリメリット酸無水物とジイソシアネートより得られる芳香族ポリアミドイミドフィルムは、耐熱性、電気特性に優れたため、フレキシブルプリント基板などの電気電子用途、絶縁被覆用途などに使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、パラ配向系芳香族ポリアミドフィルムは、ポリイミド、ポリアミドイミドフィルムに比べて耐熱性に劣るためフレキシブル

プリント基板など高温での寸法安定性が要求される分野には使用が制限されていた。一方、ポリイミド、ポリアミドイミドフィルムは、耐熱性は優れたものの機械特性、特にヤング率が低いため、高ヤング率が要求される薄膜高密度磁気記録テープ用ベースフィルムには使用が制限されていた。

【0005】更に、近年、フレキシブルプリント基板や磁気材料、特に薄膜の磁気テープのベースフィルムの分野において、耐熱性と同時に従来より更に機械特性、特にヤング率に優れ、また低吸湿性に優れたフィルムの要請が強くなってきている。

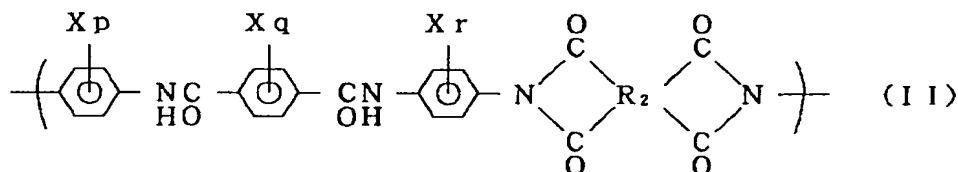
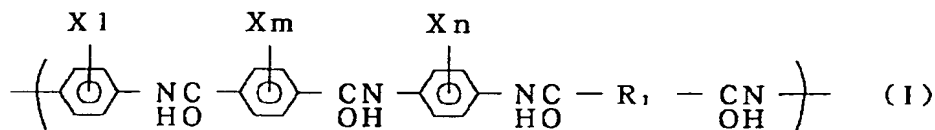
【0006】本発明は、従来の技術に見られる上記欠点を解消せしめ産業界の要請に応えることのできる、耐熱性、低吸湿性に優れると同時に機械特性、特にヤング率に極めて優れたポリアミドイミドフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、実質的に下記化 4 で表される繰り返し単位 (I) 及び (I I) を有するポリアミドイミドフィルムとするものである。

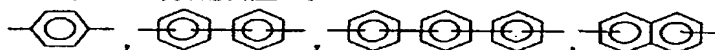
【0008】

【化4】



【0009】（ここでXは、塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基を表し、l、m、n、p、q、rは0～4の整数である。

【0010】またR<sub>1</sub>は、下記化5から選ばれ、これらが2種以上含まれていてもよく、かかる芳香族環上の水\*



【0012】R<sub>2</sub>は、下記化6から選ばれ、これらが2種以上含まれていてもよく、かかる芳香族環上の水素の一部が塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルコキシ基、ニトロ



【0014】本発明においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が上記構造を持つものから選ばれるものであると言うのは、機械的特性と耐熱性を両立させるためには、実質的な繰り返し単位は規則性が高く、剛直な構造で、且つ芳香族環を含むことが必要であるためであり、この条件を充たすものとして上記の成分が挙げられる。

【0015】本発明において実質的というものは、60モル%以上が上記繰り返し単位からなるものをいい、構成単位の内40モル%未満であれば本発明に目的の範囲において他の共重合成分を含んでも差し支えない。本発明の実質的な繰り返し単位60モル%未満では耐熱性及び機械的物性、特にヤング率の低下をきたし本発明の目的を達成することができない。

【0016】また本発明における実質的な繰り返し単位（I）、（II）において繰り返し構成単位（II）の占める割合は特に限定されるものではないが、機械的特性と耐熱性を両立させること、得られるフィルムの経済性、例えば製膜されたフィルムをN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミドなどの極性溶媒に再溶解してリサイクルすること、また使用するモノマーのコストなどを考慮した場合、（II）の繰り返し構成単位数が（I）+（II）の繰り返し構成単位数に対して0.

\*素の一部が塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基で置換されていてもよい。

【0011】

【化5】

※基、シアノ基等の置換基で置換されていてもよい。）

【0013】

【化6】

30

0.1～0.80の範囲が好ましく、更に好ましくは0.05～0.50の範囲である。

40

【0017】本発明のポリアミドイミドの重合法としては、ジイソシアネート、ジカルボン酸、酸二無水物を極性溶媒中で高温で反応させるジイソシアネート法や、ジアミン、ジ酸クロライド、酸二無水物を極性溶媒中で低温で反応させるジアミン法などがあり、どの方法で重合されても差し支えないが、温和な条件で反応が進行されるため安定した重合度のポリマーが得られるジアミン法が望ましく、ここではジアミン法を例にとって説明する。

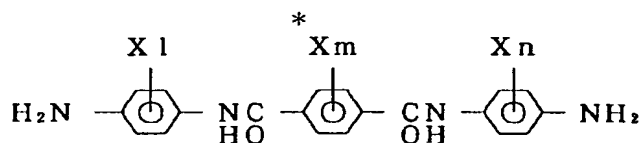
50

【0018】本発明のポリアミドイミドを構成するジアミン成分としては、下記化7に表される構造を持つものである必要がある。かかるジアミンを用いることにより、実質的な繰り返し単位（I）、（II）に含まれる規則性を持ったアミド-アミド-アミド結合、アミド-アミド-アミドイミド結合が得られるため、規則的な秩序構造を取ることが可能になり、本発明の目的である高ヤング率、耐熱性、低吸湿性に優れたポリアミドイミドフィルムを得ることができる。また、かかるジアミンにおいてアミド結合のフェニル基との結合位置は特に限定されるものではないが、分子鎖の剛直性を増

す点からパラ位、或いはメタ位での結合が望ましい。

\*【化7】

【0019】

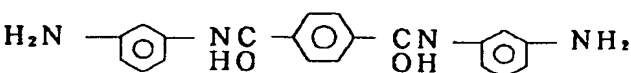
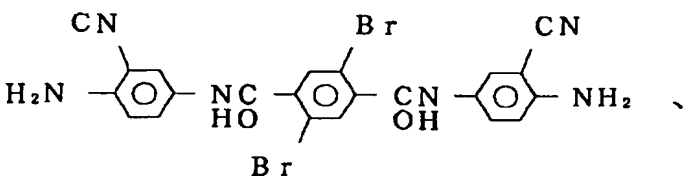
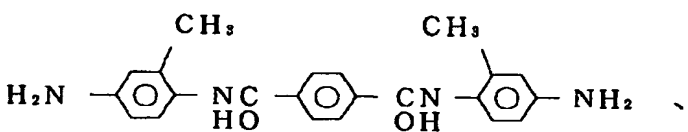
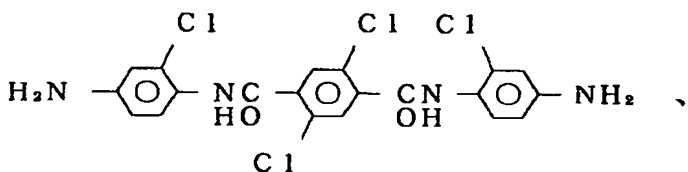
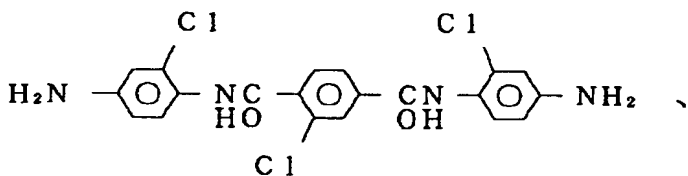
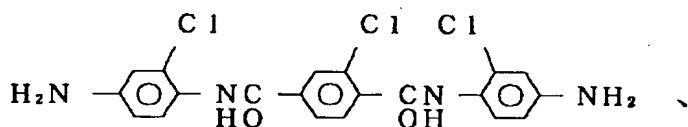
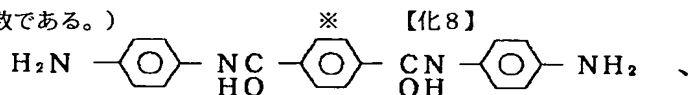


【0020】(ここでXは、塩素、臭素、フッ素などのハロゲン基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等の置換基を表し、l、m、nは0~4の整数である。)

※【0021】このようなジアミン成分としては、次の化8に示すようなものが代表例として挙げられる。

10 【0022】

※【化8】



【0023】ジ酸クロライド成分としては、テレフタル酸クロライド、2-クロロテレフタル酸クロライド、

2, 3-ジクロロテレフタル酸クロライド、2, 5-ジクロロテレフタル酸クロライド、2, 6-ジクロロテレ

フタル酸クロライド、2, 3, 5-トリクロロテレフタル酸クロライド、2-ブロモテレフタル酸クロライド、2, 6-ジブロモテレフタル酸クロライド、2-フロロテレフタル酸クロライド、2, 6-ジフロロテレフタル酸クロライド、2-ニトロテレフタル酸クロライド、2, 6-ジニトロテレフタル酸クロライド、2-シアノテレフタル酸クロライド、2, 6-ジシアノテレフタル酸クロライド、2-メチルテレフタル酸クロライド、2, 6-ジメチルテレフタル酸クロライド、2-エチルテレフタル酸クロライド、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロライド、3, 3'-ビフェニルジカルボニルクロライド、3, 4'-ビフェニルジカルボニルクロライド、1, 4-ナフタレンジカルボニルクロライド、1, 5-ナフタレンジカルボニルクロライド、2, 6-ナフタレンジカルボニルクロライド、1, 4-ビス(p-フェニレンカルボニルクロライド)ベンゼンが代表例として挙げられる。

【0024】酸二無水物成分としては、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などが代表例として挙げられる。

【0025】先に述べたように本発明のフィルムを構成するポリアミドイミドは実質的な繰返し単位(1), (11)を60%以上含むものをいい、構成単位の40%未満はポリマーの溶解性を向上させること、得られたフィルムに適度の柔軟性を持たせることなどを目的として他の共重合成分でも差し支えない。そのような共重合単位としては、ジアミンとして例えば、メタフェニレンジアミン、4-クロロメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2-メチル、5-クロロパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられ、メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのような屈曲構造を持つものが好適である。またジ酸クロライドとしては、イソフタル酸クロライド、4-クロロイソフタル酸クロライド、4, 6-ジクロロイソフタル酸クロライド、4-ブロモイソフタル酸クロライド、4-フロロイソフタル酸クロライド、4-ニトロイソフタル酸クロライド、4-メチルイソフタル酸クロライド、4-シアノイソフタル酸クロライドなどが代表例として挙げられる。また酸二無水物としては、3,

4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0026】本発明により得られるポリアミドイミドフィルムは、厚さ1~200 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは1~50 $\mu$ mである。

【0027】ヤング率は、1000kg/mm<sup>2</sup>以上あることが磁気テープ用ベースフィルム等の薄膜化において好ましく、更に好ましくは、1300kg/mm<sup>2</sup>以上である。

【0028】吸湿率は、2.0%以下であることが磁気テープ用ベースフィルム等の湿度変化による寸法安定性の面から好ましく、更に好ましくは1.5%以下である。

【0029】280℃における熱収縮率は、2.5%以下であることがフレキシブルプリント基板や蒸着テープ用ベースフィルムに加工される際の寸法安定性の面から好ましく、更に好ましくは1.5%以下である。

【0030】次に、本発明によるフィルムを得るための方法について説明する。重合方法として、0~70℃の温度で、(1)ジアミンを極性溶媒で溶解またはスラリー化し、攪拌下にテトラカルボン酸二無水物を溶液、融体または粉末状で添加し1~15時間攪拌を続け、その後酸クロライド物を溶液、融体または粉末状で添加し、更に1~15時間攪拌を続け反応を完結させる方法。

(2)ジアミンを極性溶媒で溶解またはスラリー化し、攪拌下に酸クロライド物を溶液、融体または粉状で添加し1~15時間攪拌を続け、その後テトラカルボン酸二無水物を溶液、融体または粉末状で添加し、更に1~15時間攪拌を続け反応を完結させる方法、(3)極性溶媒中にテトラカルボン酸二無水物、酸クロライド物、ジアミンの各々粉末を混合したものを添加し反応させる方法、などがありどの方法で合成されても差し支えない。ここで言う極性溶媒とはN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系の有機溶媒のことである。しかる後にアミンと酸クロライドより発生する塩酸を炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機アルカリ等により中和させることが溶液の安定性の点から望ましい。

【0031】このようにして得られたポリアミドイミドポリマーの固有粘度は0.5~7.0の範囲が好ましい。0.5未満では得られるフィルムが非常に脆く実用性に乏しくなるおそれがある。また高すぎると溶液粘度が極端に上昇するおそれがある。

【0032】次に本発明のポリアミドイミドフィルムの製膜方法について説明する。(ポリアミドイミドの前駆体であるポリアミドアミド酸中間体を用いる場合。)まず本発明のポリアミドイミドの前駆体であるポリアミドアミド酸をベルト或いはガラス基盤上に流延し、50℃

～200℃、好ましくは70℃～150℃で数十秒～数十分乾燥させる。50℃以下では乾燥時間の長時間化、200℃以上ではフィルムの加水分解が激しく起こりフィルム化することが困難になる。この乾燥時に溶媒の蒸発とともにポリアミドアミド酸は一部閉環が起こりポリアミドアミド／ポリアミドイミドの状態になっている。このフィルムは自己支持性があり、支持体からの剥離は可能であるが、多量の残存溶媒、未閉環物が存在するため機械特性、熱特性が悪く満足できるフィルムではない。このため更に200℃～500℃、好ましくは250℃～350℃で10秒から60分緊張下で熱固定し、ポリアミドイミドフィルムを得る。また重合時加えた脱塩剤と塩酸との化合物除去のために一段目と二段目の乾燥の間に1分～30分流水に浸漬してもよい。ポリアミドイミドフィルムを製膜する別の方法としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、β-ピコリン、ピリジン、イソキノリン等の三級アミンをイミド化触媒とし、またイミド化により生成する水と反応する脱水剤、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸などの物質を加えて製膜する化学閉環法があるが、どちらの方法も200℃～500℃での緊張下での熱固定が望ましい。本発明のポリアミドイミドフィルムはどちらの方法で製膜されても問題ない。

#### 【0033】

【実施例】本発明の特性値は次の測定法による。

##### (1) ヤング率・強伸度

JIS-1702、ASTMD882-67に準じて測定した。

##### 【0034】(2) 固有粘度

固有粘度 =  $\ln(t/t_0) / C$  (dl/g)

ここで、C : 溶液1dl中のポリマーのグラム数

$t_0$  : 溶剤のみの流下時間

t : 溶液の流下時間

溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて30℃で測定した。

##### 【0035】(3) 熱収縮率

無荷重で280℃、10分間のオープン中で加熱し下記の計算式により算出した。

熱収縮率 =  $[(\text{測定前の試長} - \text{測定後の試長}) / \text{測定前の試長}] \times 100 (\%)$

##### 【0036】(4) 吸湿率

フィルムを200℃で1時間乾燥後の絶乾状態の重量を $W_0$ とし、該フィルムを75%RH中で48時間吸湿後の重量を $W_1$ として下記の式により算出した。

吸湿率 =  $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100 (\%)$

##### 【0037】実施例1

まずジアミンとして使用する1,4-ビス(2-クロロ, 4-アミノフェニルカルバモイル) 2-クロロベンゼンを以下のようにして合成した。2-クロロパラニトロアニリン69.0g(0.4モル)をN-メチル-

2-ピロリドン500ml中に溶解し、2-クロロテレフタル酸クロライド47.5g(0.2モル)を溶液温度が30℃を超えないように徐々に添加し、3時間攪拌を続け反応を完了させた。得られた溶液を大量の水で洗浄後、乾燥させて1,4-ビス(2-クロロ, 4-ニトロフェニルカルバモイル)クロロベンゼンの結晶を97.0g得た(収率95%)。得られた上記ジニトロ体をジメチルアセトアミド/水の混合溶液中で、塩酸、鉄粉を用いて還元し炭酸ナトリウムを加えてアミンを遊離させて濾過後、濾液を水沈するとジアミンが得られた。この溶液を濾過し濾過物を乾燥させて1,4-ビス(2-クロロ, 4-アミノフェニルカルバモイル) 2-クロロベンゼン68.5gを得た(収率80%)。

【0038】このようにして得られた1,4-ビス(2-クロロ, 4-アミノフェニルカルバモイル) 2-クロロベンゼン44.97g(0.1モル)とN-メチル-2-ピロリドン600mlを1000mlの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中で均一に攪拌分散させ氷浴により10℃に冷却する。この系にピロメリット酸二無水物の粉末を8.725g(0.04モル)をフラスコ系内温度が30℃を超えないように徐々に添加し、1時間攪拌を続ける。その後、テレフタル酸クロライド2.181g(0.06モル)をフラスコ系内温度が30℃を超えないように徐々に添加し、添加完了後1時間攪拌を続けると重合系は極めて粘稠な溶液となった。この溶液に炭酸カルシウム6.01g(0.06モル)を加え、40℃で3時間攪拌し脱塩化水素を行った。このポリマー溶液を回転式粘度計で測定すると3800ポイズであり、固有粘度は4.1であった。このドープを厚さ5mm、300mm×300mmのガラス板上にアプリケータにて流延し、120℃の熱風オープン中で10分間乾燥し、続いて40℃の流水中に15分間浸漬し、剥離されたフィルムを330℃の熱風オープン中で緊張下に3分間熱固定した。得られたフィルムの厚みは12μmであった。このフィルムの物性はヤング率1600kg/mm<sup>2</sup>、強度は42kg/mm<sup>2</sup>、熱収縮率は0.8%、吸湿率は1.5%でありN-メチル-2-ピロリドンに再溶解可能であった。

##### 【0039】実施例2

1,4-ビス(4-アミノフェニルカルバモイル)ベンゼン34.46g(0.1モル)とジメチルアセトアミド600mlを1000mlの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中で均一に攪拌分散させ氷浴により10℃に冷却する。この系にピフェニルテトラカルボン酸二無水物の粉末を5.884g(0.02モル)をフラスコ系内温度が30℃を超えないように徐々に添加し、1時間攪拌を続ける。その後、イソフタル酸クロライド4.060g(0.02モル)と2-クロロテレフタル酸クロライド14.248g(0.06モル)をフラスコ系内温度が30℃を超えないように徐々に添加し、添加

11

完了後 1 時間攪拌を続けると重合系は極めて粘稠な溶液となった。この溶液に炭酸カルシウム 8.0 g (0.08 モル) を加え、40℃で 3 時間攪拌し脱塩化水素を行った。このポリマー溶液を回転式粘度計で測定すると 3600 ポイズであり、固有粘度は 3.9 であった。このポリマー溶液の一部を 10℃に冷却下にポリアミドアミド酸量に対して 2.5 倍モルの無水酢酸と 0.5 倍モルのピリジンを加え、混合攪拌しガラス板上に流延した。100℃の熱風オープンで 3 分間乾燥させ、続いて 40℃の流水中に 15 分間浸漬し、剥離されたフィルムを 330℃の熱風オープン中で緊張下に 1 分間熱固定した。得られたフィルムの厚みは 11 μm であった。このフィルムの物性はヤング率 1350 kg/mm<sup>2</sup>、強度は 38 kg/mm<sup>2</sup>、熱収縮率は 0.8%、吸湿率は 0.9% でありジメチルアセトアミドに再溶解可能であった。

## 【0040】比較例 1

1, 4-ビス (2-クロロ, 4-アミノフェニルカルバモイル) 2-クロロベンゼン 44.97 g (0.1 モル) と N-メチル-2-ピロリドン 600 ml を 100 ml の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中で均一に攪拌分散させ氷浴により 10℃に冷却する。この系にテレフタル酸クロライド 6.09 g (0.03 モル) とイソフタル酸クロライド 14.21 g (0.07 モル) をフラスコ系内温度が 30℃を超えないように徐々に添加し、添加完了後 2 時間攪拌を続けると重合系は粘稠な溶液となった。この溶液に炭酸カルシウム 10.1 g (0.1 モル) を加え、40℃で 3 時間攪拌し脱塩化水素を行った。このポリマー溶液を回転式粘度計で測定すると 3500 ポイズであり、固有粘度は 3.3 であった。このドープを厚さ 5 mm、300 mm×300 mm のガラス板上にアプリケータにて流延し、120℃の熱風オープン中で 10 分間乾燥し続いて 40℃の流水中に 15 分間浸漬し、剥離されたフィルムを 330℃の熱風

12

オープン中で緊張下に 3 分間熱固定した。得られたフィルムの厚みは 9 μm であった。このフィルムの物性はヤング率 840 kg/mm<sup>2</sup>、強度は 25 kg/mm<sup>2</sup>、熱収縮率は 5.7%、吸湿率は 2.4% であり、また N-メチル-2-ピロリドン再溶解可能であった。

## 【0041】比較例 2

パラフェニレンジアミン 5.41 g (0.05 モル) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.02 g (0.10 モル) と N-メチル-2-ピロリドン 250 ml を 500 ml の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中で均一に攪拌分散させ氷浴により 10℃に冷却し、この系にピロメリット酸二無水物の粉末を 16.36 g (0.075 モル) をフラスコ系内温度が 30℃を超えないように徐々に添加して 2 時間攪拌を続け、その後、テレフタル酸クロライド 15.23 g (0.075 モル) をフラスコ系内温度が 30℃を超えないように徐々に添加し、添加完了後 1 時間攪拌を続けると重合系は粘稠な溶液となった。この溶液に炭酸カルシウム 7.5 g (0.075 モル) を加え 40℃で 3 時間攪拌し脱塩化水素を行った。このポリマー溶液を回転式粘度計で測定すると 2800 ポイズであり、固有粘度は 2.2 であった。このドープを実施例 1 と全く同じ方法で製膜した。得られたフィルムの物性はヤング率 620 kg/mm<sup>2</sup>、強度は 23 kg/mm<sup>2</sup>、熱収縮率は 1.4%、吸湿率は 2.2% であった。

## 【0042】

【発明の効果】本発明によるポリアミドイミドフィルムは、機械特性、特にヤング率に優れ、また耐熱性、低吸湿性にも優れるので、高密度磁気記録テープ用ベースフィルム用途、電線被覆用途、コンデンサー、フレキシブルプリント基板など種々の応用分野に適用することができ、特に薄膜の高密度磁気記録テープ用ベースフィルム用途に好適である。